

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-161824

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 8/12

(21)Application number : 07-316203

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1995

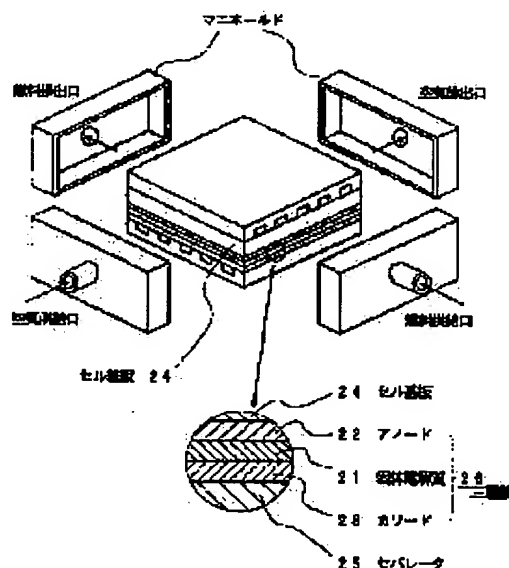
(72)Inventor : IWATA TOMOO

## (54) SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an anode suitable to a lanthanum gallium perovskite composite oxide electrolyte showing high oxygen ion conductivity at a low temperature, and provide excellent generating characteristic in a low temperature area.

SOLUTION: Powder of 60wt.% NiO of  $20\text{--}60\ \mu\text{m}$ —40wt.%  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  is flame sprayed onto one main surface of a cell base 24 formed of a porous NiCr metal by atmospheric pressure flame spraying to form an anode 22, powder of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  is flame sprayed onto the surface by atmospheric pressure flame spraying to form a solid electrolyte 21, and powder of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  of  $20\text{--}60\ \mu\text{m}$  is flame sprayed onto the resulting surface by flame spraying to form a cathode 23, whereby a flat cell formed of a three-layer film 20 is constituted.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-161824

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M	8/02 K
	4/86			4/86 T
	4/88			4/88 T
	4/90			4/90 X
	8/12			8/12
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-316203

(22) 出願日 平成7年(1995)12月5日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 岩田 友夫

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

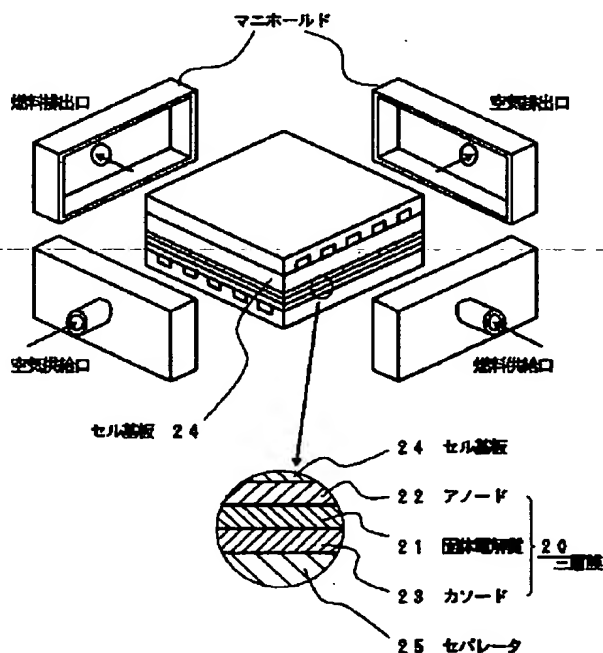
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

#### (54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池およびその製造方法

##### (57) 【要約】

【課題】 低温で高い酸素イオン伝導度を示すランタンガリウムペロブスカイト複酸化物電解質に適合するアノードを形成し、低温領域で優れた発電特性を示す固体電解質型燃料電池、およびその製造方法を得る。

【解決手段】 多孔質NiCr系金属よりなるセル基板24の一方の主面に、20~60 $\mu$ mの60重量%NiO-40重量%La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を大気圧溶射法により溶射してアノード22を形成し、その表面に20~60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を大気圧溶射法により溶射して固体電解質21を形成し、さらにその表面に、20~60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>の粉末をフレイム溶射法により溶射してカソード23を形成し、三層膜20からなる平板状単セルを構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アノードをニッケルとランタンガリウムペロブスカイト複酸化物からなるニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットで形成し、電解質をランタンガリウムペロブスカイト複酸化物で形成し、カソードをランタンコバルトペロブスカイト複酸化物で形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】請求項1記載の固体電解質型燃料電池において、アノードを形成するニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットのランタンガリウムペロブスカイト複酸化物のAサイトに、カルシウムまたはストロンチウムのいずれかがドーブされていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】請求項1または2のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、アノードを形成するニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットのランタンガリウムペロブスカイト複酸化物のBサイトに、マグネシウムがドーブされていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、電解質を形成するランタンガリウムペロブスカイト複酸化物のAサイトに、カルシウムまたはストロンチウムのいずれかがドーブされていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、電解質を形成するランタンガリウムペロブスカイト複酸化物のBサイトに、マグネシウムがドーブされていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項6】請求項1乃至5のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池において、カソードを形成するランタンコバルトペロブスカイト複酸化物のAサイトに、ストロンチウムがドーブされていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項7】機械的強度が高く延性に富む多孔質の基板上に、ニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットとランタンガリウムペロブスカイト複酸化物とランタンコバルトペロブスカイト複酸化物を、上記の順序、あるいは上記と逆の順序により、順次、溶射法によって形成し、請求項1乃至6のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池を製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項8】シート状のランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の一方の主面にニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットを、他方の主面にランタンコバルトペロブスカイト複酸化物を、焼結法により形成し、請求項1乃至6のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池を製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体電解質を用いて電気化学反応によりそのギブスの自由エネルギーを電気エネルギーに変換する固体電解質型燃料電池、特に、そのセル構成およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ジルコニア等の酸化物固体電解質を用いる固体電解質型燃料電池は、その作動温度が800～1000℃と高温であるため、発電効率が高く、触媒も不要であり、改質系の簡素化も期待でき、また電解質が固体であるため取扱い容易であるなどの特長を有し、さらにガスタービン等との複合発電も期待され、次世代型の燃料電池として有望視されている。

【0003】しかしながら、固体電解質型燃料電池は、セル本体のみならず、セル本体を収納する容器やセル本体に接続されるガスパイプライン、あるいは電流リード線等の周辺の機材と一体に構成されるので、セル本体は勿論のこと、これらの周辺の機材にも耐熱性が要求される。このうちセル本体の主要部分はセラミックス材料で構成されているが、セル本体の残余の部分や周辺の機材には金属材料を使用せざるを得ない。したがって、高温で作動する固体電解質型燃料電池を得るには、これに耐える金属材料が不可欠となる。しかしながら、金属材料で1000℃付近の高温で実用できる材料は未だ見出されていないのが現状であり、金属材料の実用化がより容易となるように、作動温度を、例えば800～900℃とより低く抑えた固体電解質型燃料電池の開発が注目されている。

【0004】一方、固体電解質型燃料電池の固体電解質には、従来よりジルコニア $ZrO_2$ に8mol%のイットリウム $Y_2O_3$ をドーブした部分安定化ジルコニアYSZが用いられているが、部分安定化ジルコニアYSZの酸素イオン伝導の抵抗率は、1000℃でおおよそ $1.0 \times 10^{-1} [\Omega cm]$ 、900℃で $1.95 \times 10^{-1} [\Omega cm]$ 、800℃で $4.25 \times 10^{-1} [\Omega cm]$ であり、温度が低くなるにつれて酸素イオン伝導度も急激に低下する。したがって、部分安定化ジルコニアを用いた固体電解質型燃料電池では、動作温度の低温化は困難である。

【0005】これに対し、石原等は、ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物が低温領域においても部分安定化ジルコニアYSZより高い酸素イオン伝導度を示すことを報告している(Proceeding of the 4th international symposium on solid oxide fuel cells, p.344 June 1995 (Japan))。すなわち、ストロンチウムとマグネシウムをドーブしたランタンガリウムペロブスカイト複酸化物 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ では、酸素イオン伝導の比抵抗は、1000℃で凡そ $2.27 \times 10^{-2} [\Omega cm]$ 、900℃で $3.58 \times 10^{-2} [\Omega cm]$ 、800℃で $5.85 \times 10^{-2} [\Omega cm]$ であり、酸素イオン伝導度は部分安定化ジルコニアYSZより高い。そこで石原等は、ストロンチウムをドーブしたランタン

コバルトペロブスカイト複酸化物  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$  をカソードに用い、また Pt、Ni、Ru、Co のいずれかをアノードに用いて、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  を電解質としたセルを作製し、その低温領域での発電特性が、これまで知られている  $\text{LaMnO}_3$  のカソードと YSZ の電解質と Ni-YSZ のアノードで構成される方式のセルよりも優れていることを報告している。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、石原等により  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  が低温領域で作動させる固体電解質型燃料電池の電解質として優れた特性を持つことが報告され、これを用いたセルが試作されているが、アノードには Pt、Ni、Ru、Co が等が特性評価用として用いられており、実用化できるアノードは得られていない。

【0007】この発明は上記のごとき状況を踏まえてなされたもので、本発明の目的は、低温領域で高い酸素イオン伝導度を示す  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  を電解質として用いる固体電解質型燃料電池において、本電解質に適したアノードを提供し、低温領域で優れた発電特性を有する固体電解質型燃料電池およびその製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明においては、

(1) 固体電解質型燃料電池を構成するアノードをニッケルとランタンガリウムペロブスカイト複酸化物からなるニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットで形成し、電解質をランタンガリウムペロブスカイト複酸化物で形成し、カソードをランタンコバルトペロブスカイト複酸化物で形成することとする。

【0009】(2) さらに、上記(1)の固体電解質型燃料電池において、アノードを形成するニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットのランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の A サイトに、カルシウムまたはストロンチウムのいずれかをドーピングすることとする。

(3) さらに、上記(1)または(2)の固体電解質型燃料電池において、アノードを形成するニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットのランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の B サイトに、マグネシウムをドーピングすることとする。

【0010】(4) さらに、上記(1)～(3)の固体電解質型燃料電池において、電解質を形成するランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の A サイトに、カルシウムまたはストロンチウムのいずれかをドーピングすることとする。

(5) さらに、上記(1)～(4)の固体電解質型燃料電池において、電解質を形成するランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の B サイトに、マグネシウムをドーピング

こととする。

【0011】(6) さらに、上記(1)～(5)の固体電解質型燃料電池において、カソードを形成するランタンコバルトペロブスカイト複酸化物の A サイトに、ストロンチウムをドーピングすることとする。

(7) また、機械的強度が高く延性に富む多孔質の基板上に、ニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットと、ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物と、ランタンコバルトペロブスカイト複酸化物を、上記の順序、あるいは上記と逆の順序により、順次、溶射法によって形成する方法により、上記(1)～(6)の固体電解質型燃料電池を製造することとする。

(8) あるいは、シート状のランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の一方の主面にニッケル-ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットを、他方の主面にランタンコバルトペロブスカイト複酸化物を、焼結法によって形成する方法により、上記(1)～(6)の固体電解質型燃料電池を製造することとする。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の固体電解質型燃料電池およびその製造方法を実施例を挙げて説明する。

＜実施例 1＞ $20\sim 60\mu\text{m}$  の  $\text{NiO}$  粉末と  $20\sim 60\mu\text{m}$  の  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  粉末をそれぞれ 60 重量%と 40 重量%の割合でボールミルにて十分に混合し、バインダーとしてのポリビニルブチラルを 10 重量%溶解したエチルアルコール溶液を、外がけで 20 重量%添加しボールミルにて十分に混合してスラリーを形成した後、面圧  $1[\text{kg}/\text{cm}^2]$  の 1 軸プレス成型法によりグリーン体を形成し、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間焼結させた。得られた焼結体をボールミルにて粉砕し、篩を用いて  $20\sim 60\mu\text{m}$  の 60 重量%  $\text{NiO}$  - 40 重量%  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  のアノード用セラミックス粉末を形成した。

【0013】また、 $20\sim 60\mu\text{m}$  の  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  粉末をボールミルで粉砕し、得られた粉末をさらに乳鉢で粉砕したのち、前記と同一の方法によりポリビニルブチラルをバインダーとしてスラリーを形成し、つづいて錠剤成形機を用いて直径  $20\text{mm}$ 、厚さ  $1.2\text{mm}$  のペレットのグリーン体を形成したのち、 $1500^\circ\text{C}$  で焼結して、電解質となる直径  $16\text{mm}$ 、厚さ約  $0.9\text{mm}$  の焼結体を得た。

【0014】つづいて、図 1 に示したごとく、得られた  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  焼結体からなる電解質 1 の片方の主面に、前述の  $20\sim 60\mu\text{m}$  のアノード用セラミックス粉末を大気圧溶射法により溶射し、膜厚  $100\mu\text{m}$  の 60 重量%  $\text{NiO}$  - 40 重量%  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  からなるアノード作用極 2 を形成した。次に電解質 1 の反対側の主面に白金ペーストを塗布して Pt 対抗電極 3 を形成し、さらに電解質 1 の側面に直径  $0.3\text{mm}$  の白金線を巻き付け、かつ白金ペーストを塗布して  $1000^\circ\text{C}$  に昇温し、白金ペーストを焼き付けて Pt ベースト参照極 4 を形成してハーフセルを構成した。

【0015】図2は、本ハーフセルの試験に用いた装置の基本構成図である。ハーフセルは、アルミナチューブ6A、6Bの中にシール7によって気密に保持して配され、アノード作用極2にPt集電用ネット5を配したのち各極に測定用リードを取り付け、アノード作用極2の側に水素を、Pt対抗電極3の側に空気を流して特性を調べるものである。

【0016】図3は、前述のハーフセルの図2の試験装置による特性測定結果のうち、各試験温度におけるアノードの分極特性を示したものである。併記した従来例は、アノードを従来より用いられている60重量%NiO-40重量%YSZにより構成し、他は前述のハーフセルと同一の構成よりなるハーフセルの特性である。なお分極特性はカレントインターラプト法で測定した抵抗成分を補正したものである。本実施例のアノードでは、特に低温側のアノード分極特性が大幅に改善されていることが、図より明かである。

＜実施例2＞直径20cm、厚さ3mmの多孔質NiCr系金属セル基板の片方の主面に、実施例1において用いたものと同様の、20～60 $\mu$ mの60重量%NiO-40重量%La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>のアノード用セラミックス粉末を、大気圧溶射法により溶射し、膜厚100 $\mu$ mの60重量%NiO-40重量%La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>からなるアノードを形成した。次に、その表面に、20～60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末を大気圧溶射法により溶射し、膜厚100 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>電解質を形成した。さらに、その表面に、20～60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>粉末をフレーム溶射法により溶射し、膜厚100 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>カソードを形成した。

【0017】図4に見られるように、上述のごとくセル基板24の上にアノード22、固体電解質21、カソード23からなる三層膜20を溶射法により形成してセルを構成し、その両主面に、燃料通流溝を備えたセパレータと空気通流溝を備えたセパレータ25を配し、その側面に燃料あるいは空気の、供給口あるいは排出口を備えたマニホールドを組み込んで、燃料と空気を通流させ、900℃においてセル特性を測定した。

【0018】図5は、本実施例の特性の測定結果を図示したものである。併記した従来例は、アノードにNi-YSZ、電解質にYSZ、カソードにLaMnO<sub>3</sub>を用いて構成されたセルの特性であり、また、石原等のセルを模倣すべく20～60 $\mu$ mのNiO粉末を用いて大気圧溶射法により膜厚100 $\mu$ mのNiOアノードを形成した石原型のセルの特性も併せて示した。図のように、900℃の低温運転における特性が、本実施例により大幅に改善されていることがわかる。

【0019】なお、本実施例では、セル基板24の上にアノード22、固体電解質21、カソード23を順次溶射してセルを形成しているが、セル基板24の上に、まずカソード23を溶射して形成し、ついで固体電解質2

1を、最後にアノード22を溶射してセルを形成する方法としてもよい。

＜実施例3＞実施例2においてアノードの形成に用いた20～60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>の粉末に替わって20～60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を用い、他は実施例2と同一材料とし、同一方法でセルを形成し、同一の構成でセル特性を測定した。900℃で測定した特性は図6の如くであり、図5と対比して判るように、実施例2と同等の性能を示し、従来例に比較して大幅な改善が見られる。

＜実施例4＞実施例2においてセル基板として用いた多孔質NiCr系金属セル基板に替わって、直径20cm、厚さ3mmのカソードを兼ねた多孔質La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>セラミックスセル基板を用い、他は実施例2と同一の材料によりセルを構成した。すなわち、カソードを兼ねた多孔質La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>セラミックスセル基板の片方の主面に20～60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末を大気圧溶射法により溶射し、膜厚100 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>電解質を形成し、さらにその表面に、20～60 $\mu$ mの60重量%NiO-40重量%La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>のアノード用セラミックス粉末を、大気圧溶射法により溶射し、膜厚100 $\mu$ mの60重量%NiO-40重量%La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>からなるアノードを形成した。

【0020】実施例2、3と同一の構成で測定した900℃におけるセル特性は図7のとおりである。図5あるいは図6と対比して明らかのように、本実施例の特性は実施例2、3の特性よりもさらに優れており、低温でのセル特性がより改善されることがわかる。

＜実施例5＞直径2cm、肉厚2mmの多孔質NiCr系金属セル基体管を用い、実施例4の材料と製法で円筒型セルを構成し、そのセル特性を調べた。

【0021】図8は製作した円筒型セルの基本構成図である。直径2cm、肉厚2mmの多孔質NiCr系金属よりなるセル基体管34の外表面に、実施例4の材料を用い溶射法によりカソード33、固体電解質31、アノード32を形成して三層膜30を構成し、セル基体管34の内面にPtネットからなる集電極35を、またアノード32の外面にNiフェルトからなる集電極36を配して円筒型セルが構成されている。図9は、この円筒型セルの特性を試験するための構成を示す断面概念図である。集電極35にカソード電流リード線39とカソード電圧リード線41を接続し、集電極36にアノード電流リード線38とアノード電圧リード線40を接続した円筒型セルを石英管37の内部に配置して加熱し、内部に空気を、また外周に水素を通流してセル特性を測定した。

【0022】図10は、本円筒型セルの900℃におけるセル特性を示したものである。図5、図6あるいは図7の平板型のセルの特性に比べるとやや悪いが、従来の平板型のセルより明らかに性能が向上しており、本構成により低温でのセル特性が改善されることがわかる。

<実施例6>本実施例は、シート状のランタンガリウムペロブスカイト複酸化物からなる電解質の両主面に、ニッケルランタンガリウムペロブスカイト複酸化物からなるアノードとランタンコバルトペロブスカイト複酸化物からなるカソードを焼結法により形成して、セルを構成した実施例である。

【0023】まず、20~60 $\mu$ mのNiO粉末と20~60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ60重量%と40重量%の割合でボールミルにて十分に混合し、それを60体積%トルエン-40体積%イソプロピルアルコールに混合した。混合量は60体積%トルエン-40体積%イソプロピルアルコールに対して外がけで10重量%とした。得られたスラリーを超音波ホモジナイザーで超音波処理した後、ポリビニルブチラールを20~60 $\mu$ mの60重量%NiO粉末と20~60 $\mu$ mの40重量%La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末の混合物に対して外がけで10重量%添加し、同様にポリエチレングリコールを上記のNiO粉末とLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末の混合物に対して外がけで2重量%添加し、再度超音波ホモジナイザーで超音波処理した後、スクリーン印刷用のスラリーとし、ボールミルにて1日攪拌した後、真空脱気してスクリーン用のアノードスラリーとした。

【0024】同様に、20~60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>粉末を60体積%トルエン-40体積%イソプロピルアルコールに混合した。混合量は60体積%トルエン-40体積%イソプロピルアルコールに対して外がけで10重量%とした。得られたスラリーを超音波ホモジナイザーで超音波処理した後、ポリビニルブチラールをLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>粉末に対して外がけで10重量%添加し、同様にポリエチレングリコールをLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub>粉末に対して外がけで2重量%添加し、再度超音波ホモジナイザーで超音波処理してスクリーン印刷用のスラリーとし、ボールミルにて1日攪拌した後、真空脱気してスクリーン用のカソードスラリーとした。

【0025】次に、20~60 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末をボールミルで粉砕し、60体積%トルエン-40体積%イソプロピルアルコールに外がけで10重量%添加して超音波ホモジナイザーで超音波処理した後、ポリビニルブチラールをLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末に対して外がけで10重量%添加し、同様にポリエチレングリコールをLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>粉末に対して外がけで2重量%添加し、再度超音波ホモジナイザーで超音波処理してドクターブレード用のスラリーを作製した。得られたスラリーをボールミルにて1日攪拌した後、真空脱気してドクターブレード膜を形成した。得られたドクターブレード膜を裁断し、1500℃で焼成して直径10cm、厚さ100 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>電解質シートを得た。

【0026】得られたLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>電解質シートの両主面に、それぞれ前述のアノードスラリーとカソードスラリーをスクリーン印刷により印刷した。印刷

されたアノードスラリーとカソードスラリー付きの電解質シートを1200℃で焼成して、図11に示したように、直径が10cm、アノード52と固体電解質51とカソード53の膜厚がそれぞれ100 $\mu$ mのセルを形成した。

【0027】図12は、本セルのセル特性を測定する際の電池構成を示したもので、アノード52と固体電解質51とカソード53の自立型三層膜50からなるセルの両主面に、燃料通流溝を備えたセパレータ54と空気通流溝を備えたセパレータ55を配し、その側面に燃料あるいは空気の、供給口あるいは排出口を備えたマニホールドを組み込んで、燃料と空気を流通させ、セル特性を測定した。

【0028】図13は、このようにして測定した900℃におけるセル特性である。図で明らかなように、本実施例においても低温でのセル特性が大幅に改善されていることがわかる。

【0029】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、

(1) 請求項1に記載のごとく、固体電解質型燃料電池のアノードを、低温、例えば900℃での特性が優れたニッケルランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットで形成し、電解質ならびにカソードを、それぞれ低温での特性に定評のあるランタンガリウムペロブスカイト複酸化物、およびランタンコバルトペロブスカイト複酸化物で形成することとしたので、低温領域において優れた発電特性を有する固体電解質型燃料電池が得られることとなった。

【0030】(2) さらに、上記(1)の固体電解質型燃料電池において、請求項2~6に記載のごとく、アノードを形成するニッケルランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメット、電解質を形成するランタンガリウムペロブスカイト複酸化物、またはカソードを形成するランタンコバルトペロブスカイト複酸化物にドーピングすることとすれば、低温領域において優れた発電特性を有する固体電解質型燃料電池として好適である。

【0031】(3) また、機械的強度が高く延性に富む多孔質の基板上に、ニッケルランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットと、ランタンガリウムペロブスカイト複酸化物と、ランタンコバルトペロブスカイト複酸化物を、上記の順序、あるいは上記と逆の順序により、順次、溶射法によって形成する方法により、あるいは、シート状のランタンガリウムペロブスカイト複酸化物の一方の主面にニッケルランタンガリウムペロブスカイト複酸化物サーメットを、他方の主面にランタンコバルトペロブスカイト複酸化物を、焼結法によって形成する方法により、上記(1)、(2)の固体電解質型燃料電池を製造することとしたので、低温領域において優れた発電特性を有する固体電解質型燃料電池が容易に、かつ安定して得られることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1におけるハーフセルの基本構成図

【図2】本発明の実施例1におけるハーフセルの特性試験の基本構成図

【図3】本発明の実施例1におけるハーフセルのアノードの分極特性図

【図4】本発明の実施例2における単セルの試験構成図

【図5】本発明の実施例2における単セルのセル特性を従来例と比較して示したセル特性図

【図6】本発明の実施例3における単セルのセル特性図

【図7】本発明の実施例4における単セルのセル特性図

【図8】本発明の実施例5における円筒型セルの基本構成図

【図9】本発明の実施例5における円筒型セルの特性試験の基本構成図

【図10】本発明の実施例5における円筒型セルの特性図

【図11】本発明の実施例6における自立膜型セルの基本構成図

【図12】本発明の実施例6における自立膜型セルの試験構成図

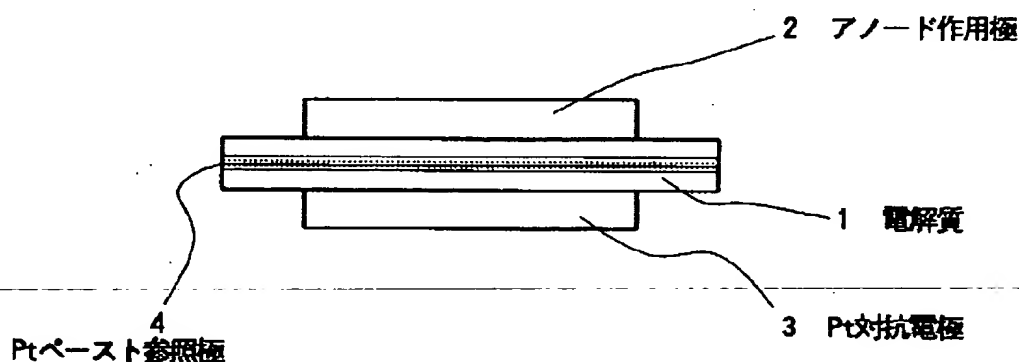
【図13】本発明の実施例6における自立膜型セルの特性図

【符号の説明】

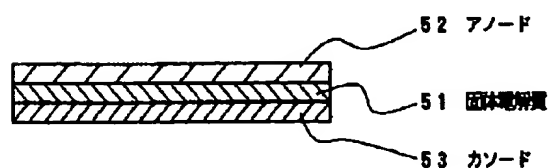
- 1 電解質  
2 アノード作用極

- 3 Pt対抗電極  
4 Ptペースト参照極  
5 Pt集電用ネット  
6 A, 6 B アルミナチューブ  
7 シール  
20 三層膜  
21 固体電解質  
22 アノード  
23 カソード  
24 セル基板  
25 セパレータ  
30 三層膜  
31 固体電解質  
32 アノード  
33 カソード  
34 セル基体管（多孔質支持管）  
35 集電極（Ptネット）  
36 集電極（Niフェルト）  
37 石英管  
50 自立型三層膜  
51 固体電解質  
52 アノード  
53 カソード  
54 セパレータ  
55 セパレータ

【図1】

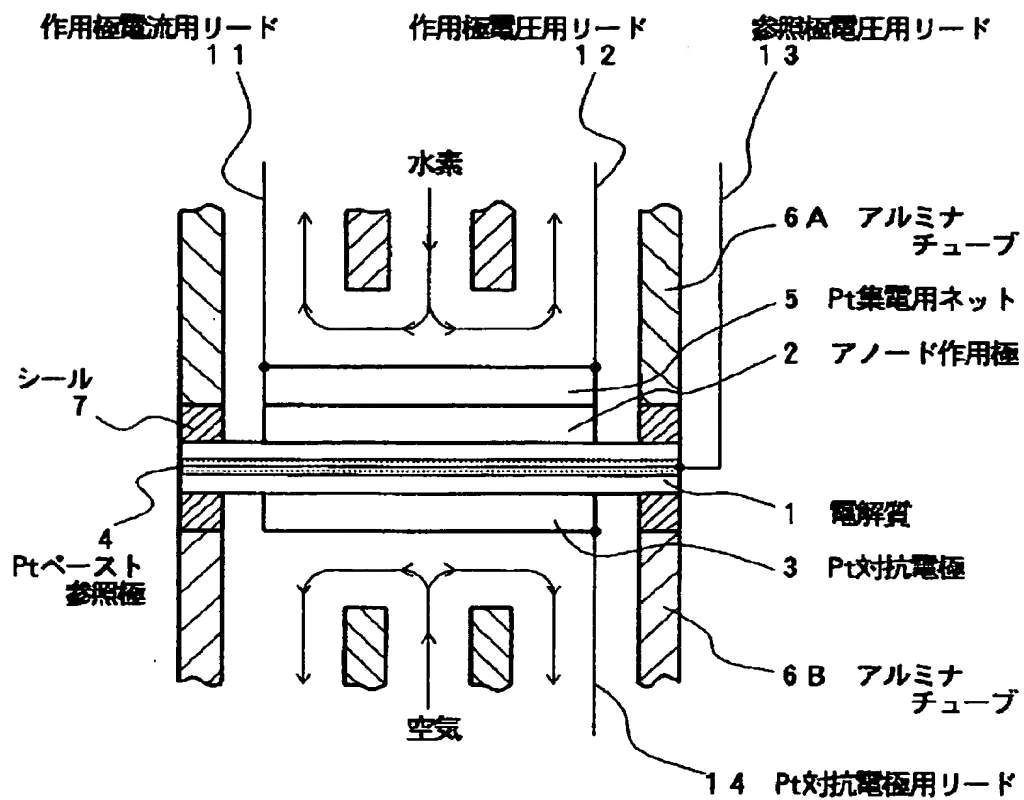


【図11】

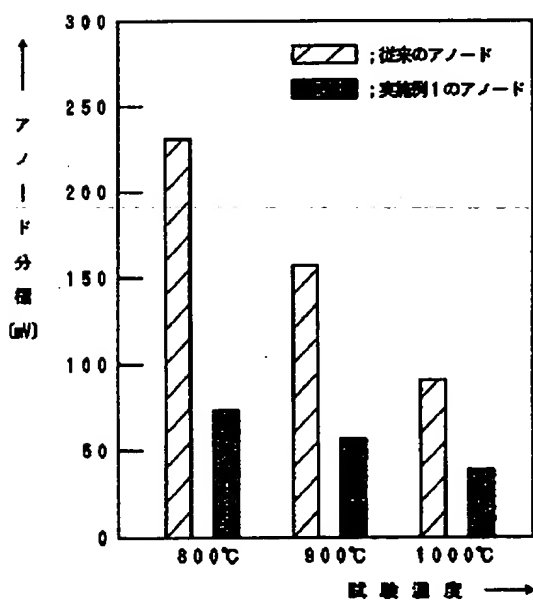




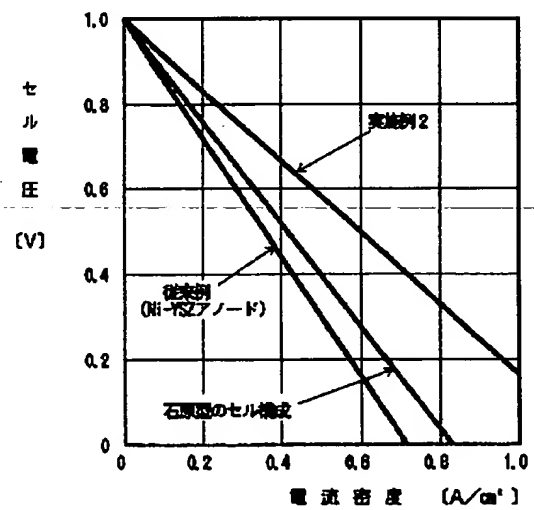
【図2】



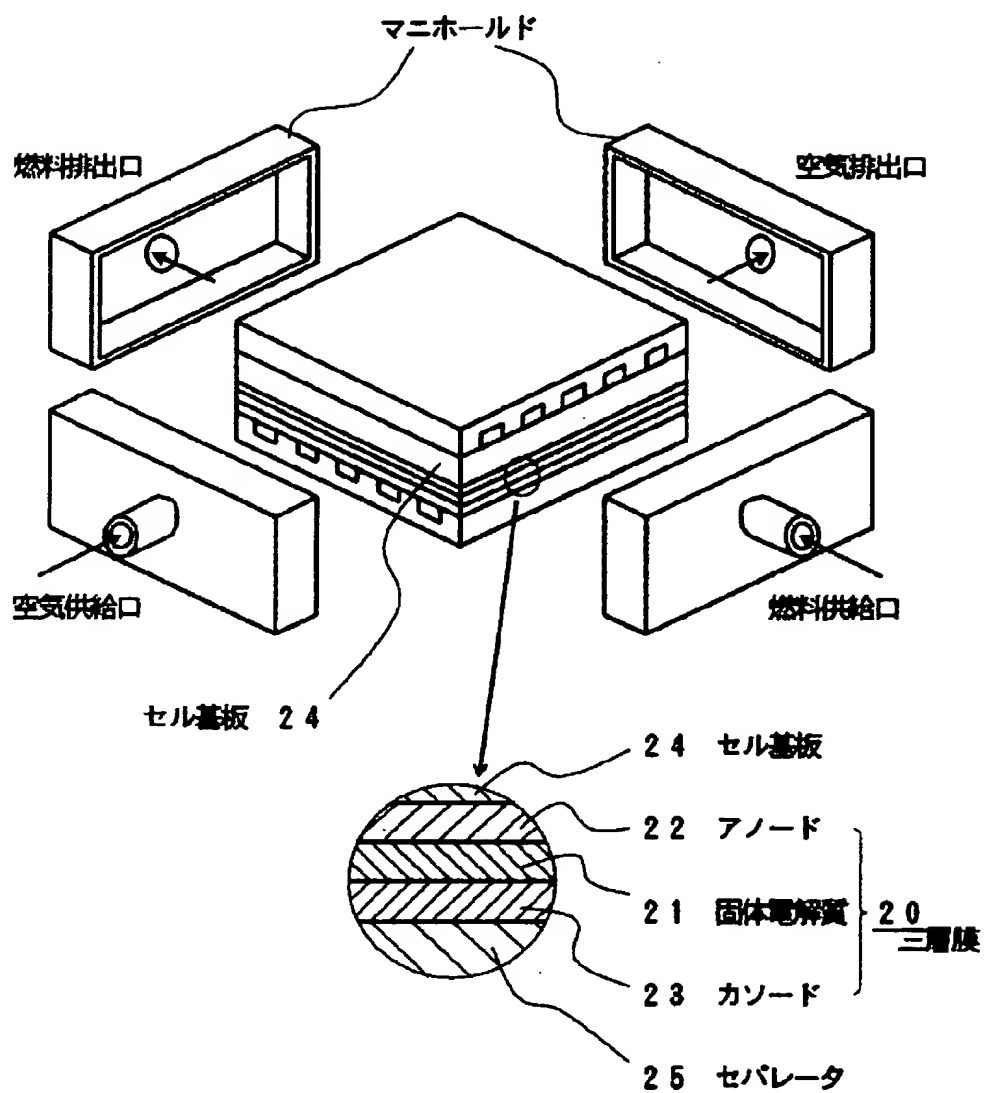
【図3】



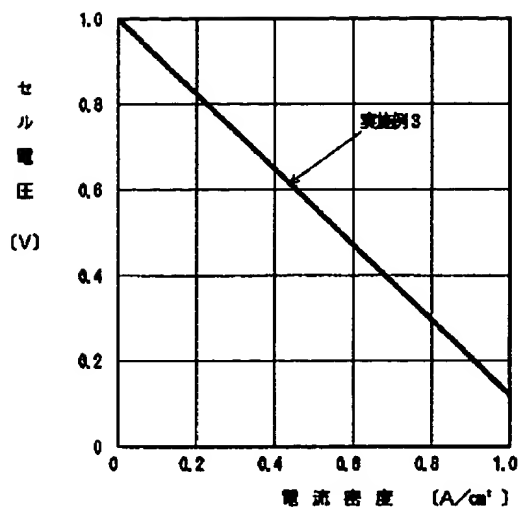
【図5】



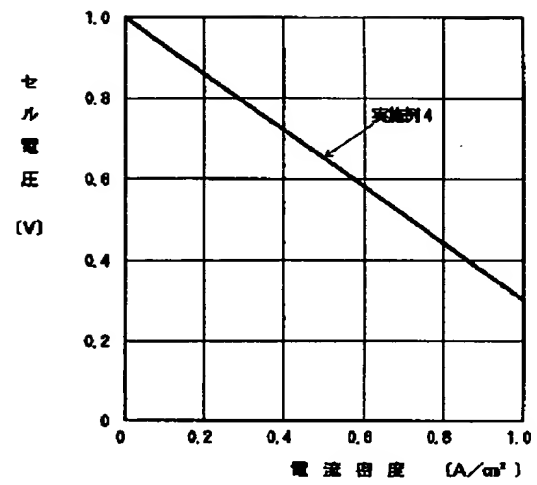
【図4】



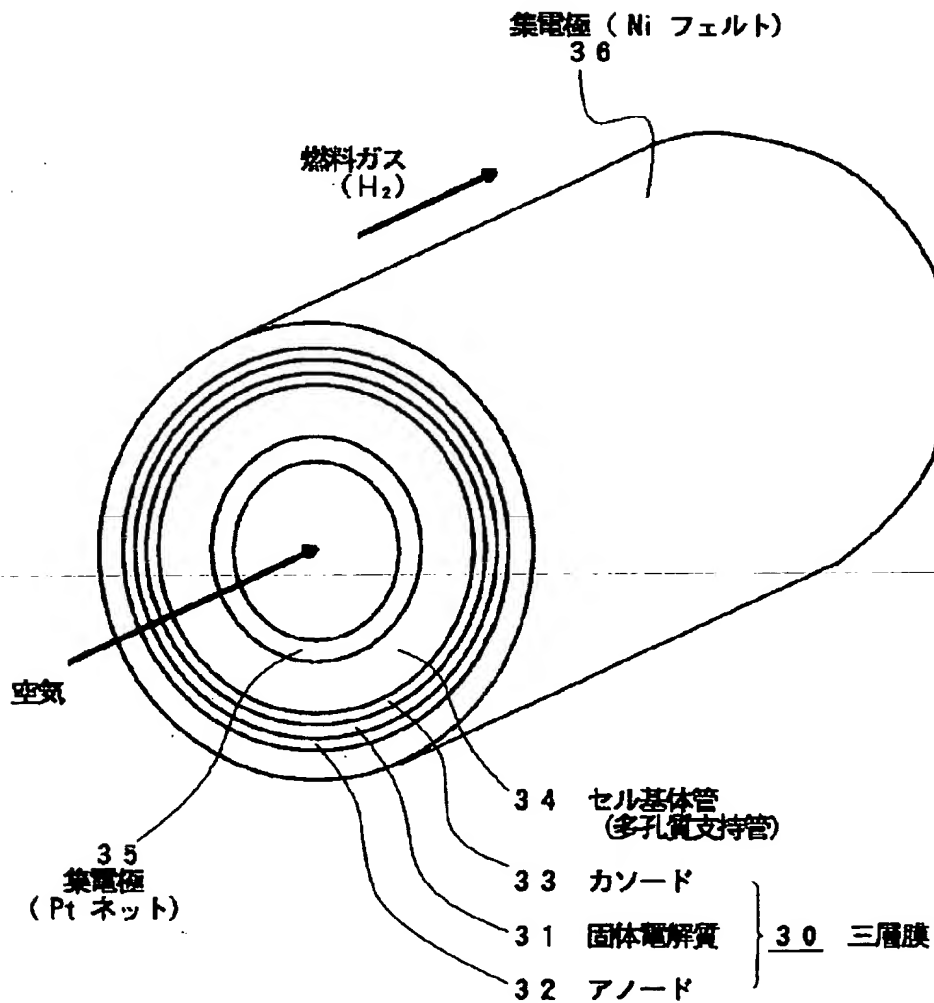
【図6】



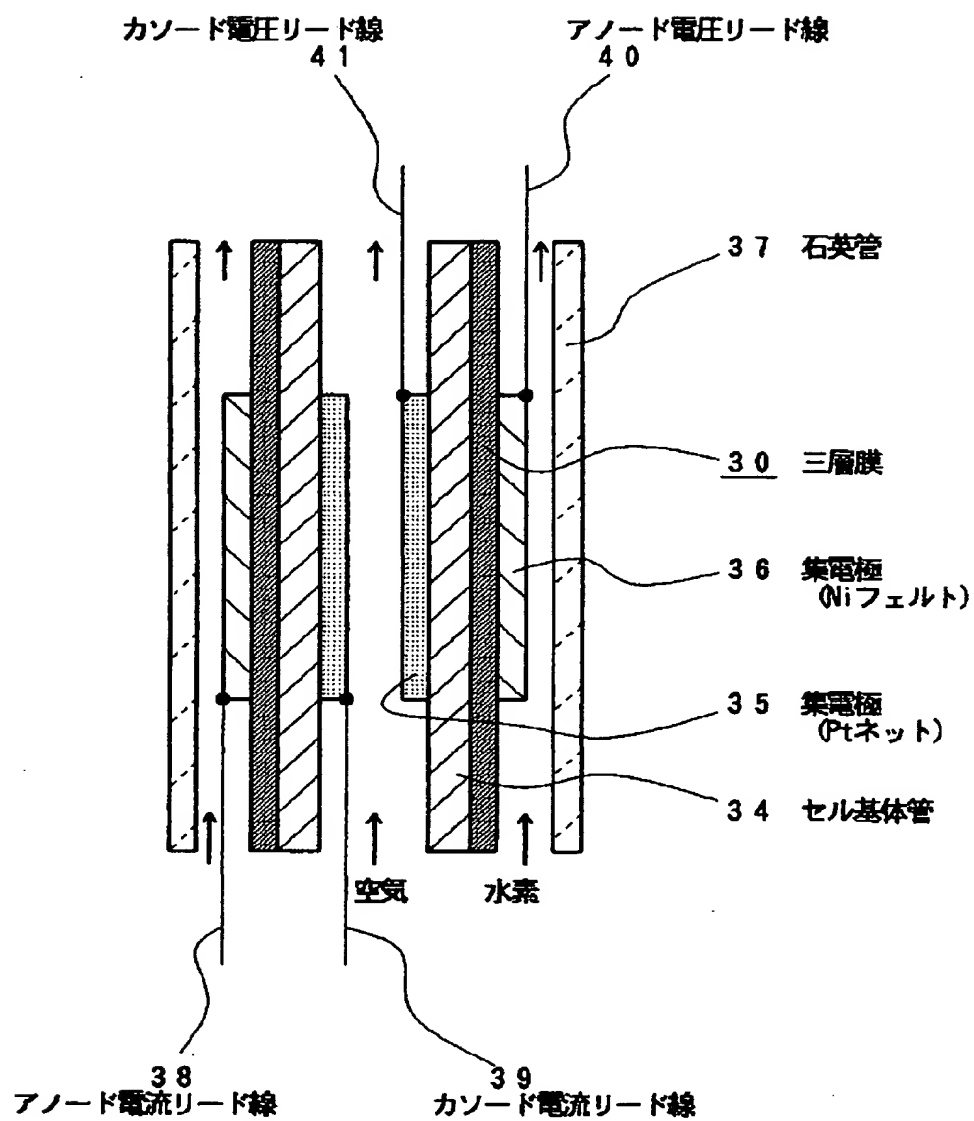
【図7】



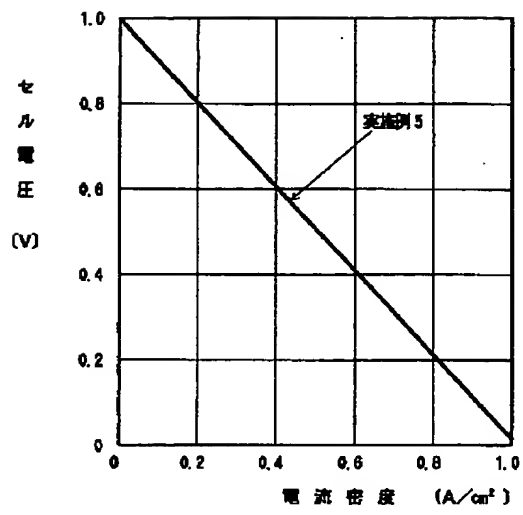
【図8】



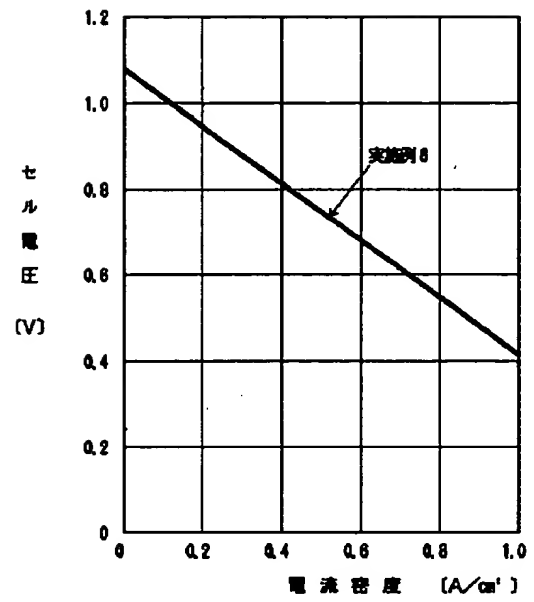
【図9】



【図10】



【図13】



【図12】

